

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. April 2005 (21.04.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/036667 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **H01L 51/40**,  
51/30

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/002247

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. Oktober 2004 (08.10.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 47 856.6 10. Oktober 2003 (10.10.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN**  
[DE/DE]; Mommsenstrasse 13, 01062 Dresden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WERNER, Ansgar**  
[DE/DE]; Altenberger Strasse 20, 01277 Dresden (DE).  
**PFEIFFER, Martin** [DE/DE]; Alttrachau 4, 01139  
Dresden (DE). **HARADA, Kentaro** [DE/DE]; Blumen-  
strasse 90, 01307 Dresden (DE). **LEO, Karl** [DE/DE];  
Hermannstrasse 5, 01219 Dresden (DE).

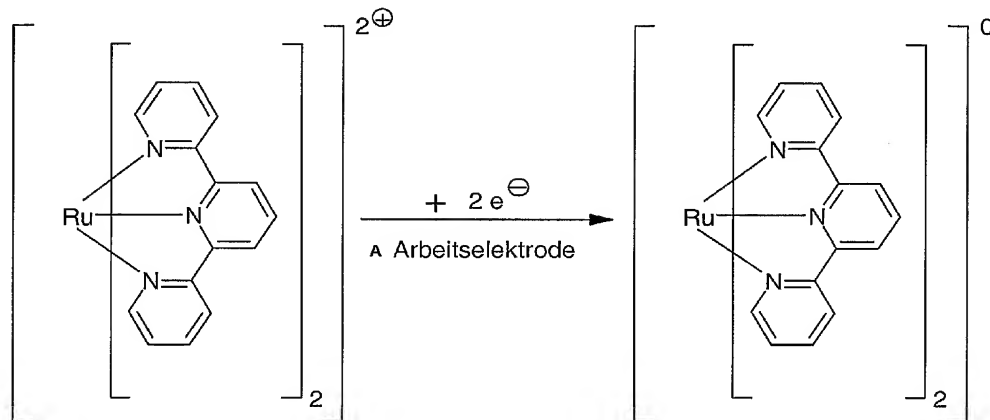
(74) Anwalt: **ADLER, Peter**; Lippert, Stachow & Partner,  
Krenkelstrasse 3, 01309 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: N-DOPING OF ORGANIC SEMI-CONDUCTORS

(54) Bezeichnung: N- DOTIERUNG VON ORGANISCHEN HALBLEITERN



B Kathodische Reduktion

A ... WORKING ELECTRODE  
B ... CATHODIC REDUCTION

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of doped organic semi-conductor materials with increased charge carrier mobility and effective charge carrier mobility by doping with a doping agent. The doping agent is produced, essentially, by electrocrystallisation in a first step and is selected from a group of organic compounds having a reduced oxidation potential. An organic semi-conductor material is doped with the doping agent in a second step. The invention also relates to doped organic semi-conductor materials with increased charge carrier mobility and effective charge carrier mobility which are produced according to the above-mentioned method. The invention further relates to an organic diode comprising doped organic semi-conductor materials which are produced according to the above-mentioned method.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/036667 A1



TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von dotierten organischen Halbleitermaterialien mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit durch Dotierung mit einem Dotanden, wobei der Dotand im wesentlichen durch Elektrokristallisation in einem ersten Schritt hergestellt wird, der Dotand ausgewählt ist aus einer Gruppe organischer Verbindungen mit einem geringen Oxidationspotential, und wobei ein organisches Halbleitermaterial mit dem Dotanden in einem zweiten Schritt dotiert wird. Ferner betrifft die Erfindung dotierte organische Halbleitermaterialien mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit, hergestellt durch das vorbezeichnete Verfahren. Ferner betrifft die Erfindung eine organische Diode, umfassend dotierte organische Halbleitermaterialien, welche nach dem vorbezeichneten Verfahren hergestellt wurden.

## N-DOTIERUNG VON ORGANISCHEN HALBLEITERN

5 Die Erfindung betrifft dotierte organische Halbleitermaterialien mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Durch Dotierung von Löchertransportschichten mit einem geeigneten Akzeptormaterial (p-Dotierung) bzw. von Elektronentransportschichten mit einem Donatormaterial (n-Dotierung) kann die La-

10 dungsträgerdichte in organischen Festkörpern (und damit die Leitfähigkeit) beträchtlich erhöht werden. Darüber hinaus sind in Analogie zur Erfahrung mit anorganischen Halbleitern Anwendungen zu erwarten, die gerade auf Verwendung von p- und n-dotierten

15 Schichten in einem Bauelement beruhen und anders nicht denkbar wären. In US 5,093,698 ist die Verwendung von dotierten Ladungsträgertransportschichten (p-Dotierung der Löchertransportschicht durch Beimischung von akzeptorartigen Molekülen, n-Dotierung der Elektronentransportschicht durch Beimischung von donatorartigen

20 Molekülen) in organischen Leuchtdioden beschrieben.

Gegenüber Dotierungsverfahren mit anorganischen Materialien, welche zum einen Diffusionsprobleme des verwendeten Dotierungsmaterials in Form von relativ kleinen Molekülen bzw. Atomen und

25 zum anderen unerwünschte unvorhersehbare chemische Reaktionen zwischen Matrix und Dotierungsmaterial mit sich bringen, hat sich die Verwendung organischer Moleküle als Dotierungsmaterial als vorteilhaft erwiesen. Im allgemeinen weisen organische Dotanden eine höhere Stabilität der Bauelemente auf, und die Dif-

30 fusion spielt eine untergeordnete Rolle, so dass die definierte Herstellung scharfer Übergänge von p-dotierten zu n-dotierten Bereichen vereinfacht wird. Bei einer Dotierung mit organischen Molekülen kommt es ausschließlich zu einem Ladungstransfer zwi-

- 2 -

schen Matrix und Dotiermaterial, zwischen diesen wird jedoch keine chemische Bindung ausgebildet. Ferner liegt die Dotierkonzentration zum Erhalt einer hohen Leitfähigkeit der dotierten Schicht im Fall von organischen Dotanden vorteilhaft um  
5 mindestens eine Größeneinheit unter der von anorganischen Dotanden.

10 Die Dotierung von organischen Halbleitermaterialien mit organischen Verbindungen ist im wesentlichen in zwei unterschiedlichen Verfahren bekannt, nämlich der Dotierung mit luftstabilen Dotanden und die Dotierung mit einer stabilen Vorläufersubstanz zur Freisetzung eines in der Luft nicht stabilen Dotanden.

15 Im Falle der Dotierung mit luftstabilen Dotanden zeigen die in Frage kommenden Verbindungen nachteilige Eigenschaften. Beispielsweise haben luftstabile organische Dotanden ein nicht genügend niedriges Oxidationspotential, um für die Verwendung  
technisch relevanter Elektronentransportmaterialien mit geringem Reduktionspotential eingesetzt zu werden.  
20

Hinsichtlich der Dotierung mit einer stabilen Vorläufersubstanz zur Freisetzung eines in der Luft nicht stabilen Dotanden können die freigesetzten Verbindungen zwar ein ausreichend niedri-  
25 ges Oxidationspotential für die Verwendung als Elektronentransportmaterialien, die in organischen Solarzellen eingesetzt werden, aufweisen, nicht jedoch für die Verwendung von organischen Leuchtdioden.

30 Daher liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zu Grunde, die elektrischen Eigenschaften (opto-)elektronischer Bauelemente, wie beispielsweise organischen Leuchtdioden oder Solarzellen, welche auf organischen Halbleitermaterialien beruhen, zu verbessern. Insbesondere sollen die ohmschen Verluste in La-  
35 dungsträgertransportschichten reduziert und die Kontakteigen-

- 3 -

schaften verbessert werden.

Die Aufgabe wird durch das Verfahren zur Herstellung nach Anspruch 1, durch das daraus erhältliche Produkt nach Anspruch 11 sowie durch eine unter Verwendung des Produktes erhältliche Diode nach Anspruch 18 gelöst.

Durch das Verfahren zur Herstellung von dotierten organischen Halbleitermaterialien mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit durch Dotierung mit einem Dotanden, wobei der Dotand durch Elektrokristallisation in einem ersten Schritt hergestellt wird, der Dotand ausgewählt ist aus einer Gruppe organischer Verbindungen mit einem geringen Oxidationspotential, und wobei ein organisches Halbleitermaterial mit dem Dotanden in einem zweiten Schritt dotiert wird, wird die Verwendung leicht zugänglicher organischer Salze als Ausgangsstoffe für organische Dotanden ermöglicht. Durch das Verfahren wird daher eine neue bzw. weitere Klasse von Dotanden verfügbar, welche gegenüber den bislang verwendeten Materialien, insbesondere im Hinblick auf den Parameter des Oxidationspotentials, bevorzugte Eigenschaften aufweist.

Verbindungen mit einem geringen Oxidationspotential können gegebenenfalls noch an der Luft stabil sein, sie sind es aber in der Regel nicht. Im Allgemeinen sind Verbindungen mit einem Oxidationspotential im Bereich von + 0,3 bis 0 V gegen SCE noch an der Luft stabil, wohingegen Verbindungen mit einem Oxidationspotential kleiner als 0 V gegen SCE nicht mehr als stabil an der Luft anzusehen sind. Je geringer das Oxidationspotential einer Verbindung ist, umso weniger stabil ist die Verbindung an der Luft.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass zur Elektrokristallisation ein Salz des organischen Dotanden als Edukt verwendet wird. Typischerweise liegt dabei der organische Dotand als einfach oder

mehrfach geladenes Kation im Salz des Eduktes vor. In diesem Fall wird also im Eduktsalz des organischen Dotanden ein einfach oder mehrfach geladenes Kation verwendet. Durch die Elektrokristallisation ist es möglich, den in einer Salzform als Ion enthaltenen Dotanden im neutralen Zustand als reines Zwischenprodukt zu erhalten.

Es ist im Sinne der Erfindung, dass der Dotand eine ungeladene organische Verbindung ist. Die Verwendung organischer Dotanden ist gegenüber anorganischen Dotanden im Hinblick auf geringere unerwünschte Diffusion der Dotanden in der Matrix, höhere Stabilität und geringerer Kostenaufwand hinsichtlich der Eduktbeschaffung vorteilhaft.

Der Dotand kann an einer Arbeitselektrode auskristallisiert werden und danach an der Arbeitselektrode geerntet werden. Üblicherweise ist der Dotand in dem bei der Elektrokristallisation verwendeten Lösungsmittel nur schwer löslich und kann sich daher nahezu vollständig an der Elektrode abscheiden. Bei der Ernte kann der typischerweise an der Luft instabile Dotand direkt oder nach Trocknung unter Schutzgasatmosphäre gelagert und gegebenenfalls transportiert werden.

Zusätzlich kann der Dotand nach dem Ernten an einer Arbeitselektrode in einem zusätzlichen Zwischenschritt gereinigt werden. Die Reinigung kann beispielsweise eine Trocknung oder eine sonstige nach dem Stand der Technik bekannte Art der Purifizierung sein. Nach erfolgter Purifizierung wird sodann der Dotand für einen weiteren Schritt zur Verarbeitung mit dem Halbleitermaterial unter Inertgasatmosphäre bereitgehalten. Somit steht der Dotand in einem möglichst reinen Zustand zur Verfügung.

Vorzugsweise wird in dem zweiten Schritt der Dotand in das organische Halbleitermaterial eingemischt.

Es ist vorgesehen, dass als Dotand eine Verbindung mit einem

- 5 -

Oxidationspotential von kleiner als 0 V gegen NHE verwendet wird. Vorzugsweise wird als Dotand eine Verbindung mit einem Oxidationspotential im Bereich von - 0,5 V gegen NHE bis - 2,5 V gegen NHE verwendet. Besonders bevorzugt wird als Dotand  
5 Bis(2,2'-terpyridin)ruthenium oder Tris(4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-bipyridin)chrom verwendet, wobei Bis(2,2'-terpyridin)ruthenium ein Oxidationspotential von - 1,28 V gegen NHE und Tris(4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-bipyridin)chrom ein Oxidationspotential von - 1,44 V gegen NHE aufweist. Als organischer Halbleiter werden beispielsweise Fulleren C<sub>60</sub> (mit einem Reduktionspotential von - 0,98 V gegen Fc/Fc<sup>+</sup>), Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium (mit einem Reduktionspotential von - 2,3 V gegen Fc/Fc<sup>+</sup>), Bathophenathrolin (mit einer Elektronenaffinität von 3,0 eV) oder Phthalocyanin-zink (mit einem Reduktionspotential von etwa - 0,65 V gegen NHE) verwendet, ohne darauf be-  
10 schränkt zu sein.  
15

Durch ein erfindungsgemäßes Verfahren ist ein dotiertes organisches Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und  
20 effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit herstellbar.

Vorzugsweise ist das Halbleitermaterial mit Bis(2,2'-terpyridin)ruthenium dotiert. Alternativ kann das Halbleitermaterial mit Tris(4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-bipyridin)chrom dotiert sein.  
25

Es ist vorgesehen, dass die Matrix des Halbleitermaterials im wesentlichen aus Fulleren besteht. Alternativ kann die Matrix des Halbleitermaterials im wesentlichen aus Phthalocyanin-Zink  
30 bestehen.

Besonders bevorzugt ist vorgesehen, dass das Halbleitermaterial bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von etwa 10<sup>-1</sup> S/cm aufweist, wobei die Matrix des Halbleitermaterials im wesentlichen  
35 aus Fulleren besteht und das Halbleitermaterial mit Bis(2,2'-

terpyridin)ruthenium dotiert ist. Alternativ kann das Halbleitermaterial bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von etwa  $10^{-6}$  S/cm aufweisen, wobei die Matrix des Halbleitermaterials im wesentlichen aus Phthalocyanin-Zink besteht und das Halbleitermaterial mit Bis(2,2'-terpyridin)ruthenium dotiert ist.

Zweckmäßigerweise ist das dotierte organische Halbleitermaterial Bestandteil einer organischen Diode, wobei die Diode aus einem Metall-Isolator-N-dotierter Halbleiter (*min*)-Übergang oder einem p-dotierter Halbleiter-Isolator-N-dotierter Halbleiter (*pin*) ist. Dabei kann die Diode ein Rektifizierungsverhältnis von wenigstens  $10^5$  aufweisen. Alternativ oder zusätzlich kann die Diode eine eingebaute Spannung von etwa 0,8 V aufweisen. Eine eingebaute Spannung von 0,8 V ist dabei für die Herstellung von organischen Solarzellen besonders vorteilhaft.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels erläutert werden.

Figur 1 zeigt ein Eduktkation und den daraus nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen neutralen Komplex.

In einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von dotierten organischen Halbleitermaterialien mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit durch Dotierung mit einem Dotanden wird als organischer Dotand Bis(2,2'-terpyridin)ruthenium ( $[\text{Ru}(\text{terpy})]$ ) verwendet. Dazu wird der neutrale Ruthenium-Komplex durch Elektrokristallisation in einer elektrochemischen Zelle aus seinem Salz hergestellt. Das



- 7 -

Salz ist eine konventionelle Verbindung, in der der Komplex zweifach positiv geladen vorliegt. Als Salz wird der Komplex  $[\text{Ru}(\text{terpy})]^{2+} (\text{PF}_6^-)_2$  verwendet.

5 Bei der elektrochemische Reduktion des Salzes entsteht die neutrale Form des Komplexes -  $[\text{Ru}(\text{terpy})]^0$  - durch Aufnahme von zwei Elektronen durch den Kationenkomplex  $[\text{Ru}(\text{terpy})]^{2+}$ . Der neutrale Komplex  $[\text{Ru}(\text{terpy})]^0$  ist in dem bei der Elektrokristallisation verwendeten Lösungsmittel schlecht löslich und scheidet sich so-  
10 mit an der Arbeitselektrode in der elektrochemischen Zelle ab. Der neutrale Komplex hat ein sehr geringes Oxidationspotential und ist deshalb gegenüber Sauerstoff und anderen Verunreinigungen sehr empfindlich. Entsprechend muss die elektrochemische Reduktion unter Schutzgas und unter Beachtung strenger Reinheits-  
15 kriterien für das verwendete Lösungsmittel durchgeführt werden. Der neutrale Komplex  $[\text{Ru}(\text{terpy})]^0$  wird anschließend geerntet und in Ampullen gefüllt. Diese werden danach unter Schutzgas verschweißt.

Unter Luft- bzw. Sauerstoffausschluß wird dann mit diesem Mate-  
20 rial eine Verdampferquelle befüllt. Dotierte Schichten werden durch Mischverdampfung von Matrix und Dotand oder durch ein anderes Verfahren hergestellt.

Bei Verwendung von Fulleren  $\text{C}_{60}$  als Matrix wurden Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur von  $10^{-1}$  S/cm erreicht. Das ist eine Grö-  
25 ßenordnung höher als bei Verwendung bisher bekannter organischer Dotanden. Bei der Verwendung von Phthalocyanin-Zink als Matrix wurde eine Leitfähigkeit von  $10^{-6}$  S/cm erzielt. Bisher war es nicht möglich, diese Matrix mit organischen Donoren zu dotieren, da das Reduktionspotential der Matrix zu gering ist. Die Leitfä-  
30 higkeit von undotiertem Phthalocyanin-Zink beträgt hingegen nur  $10^{-10}$  S/cm.

Mit Hilfe dieser neuen Donoren wurden organische Dioden vom Typ

- 8 -

Metall-Isolator-N-dotierter Halbleiter (*min*) hergestellt (auf der Basis von Phthalocyanin-Zink). Diese Dioden zeigen ein Rectifizierungsverhältnis von  $10^5$  und höher und eine hohe eingebaute Spannung von 0,8V. Eine eingebaute Spannung von 0,8 V ist dabei für die Herstellung organischer Solarzellen besonders vorteilhaft.

Außerdem ist es gelungen, erstmals einen p-n-Übergang mit organischen Dotanden zu demonstrieren, bei dem für die p- und n-dotierte Seite jeweils dasselbe Halbleitermaterial verwendet wurde (Homo-p-n-Übergang).

5

**Patentansprüche**

10

15

20

25

30

35

1. Verfahren zur Herstellung von dotierten organischen Halbleitermaterialien mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit durch Dotierung mit einem Dotanden, wobei der Dotand durch Elektrokristallisation in einem ersten Schritt hergestellt wird, der Dotand ausgewählt ist aus einer Gruppe organischer Verbindungen mit einem geringen Oxidationspotential, und wobei ein organisches Halbleitermaterial mit dem Dotanden in einem zweiten Schritt dotiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Elektrokristallisation ein Salz des organischen Dotanden als Edukt verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Eduktsalz des organischen Dotanden ein einfach oder mehrfach geladenes Kation verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine ungeladene organische Verbindung als Dotand verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Dotand an einer Arbeitselektrode auskristallisiert wird und danach an der Arbeitselektrode geerntet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Dotand nach dem Ernten an einer Arbeitselektrode bei der Elektrokristallisation in einem

Zwischenschritt gereinigt wird.

- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Dotand eine Verbindung mit einem Oxidationspotential von kleiner als 0 V gegen NHE verwendet wird.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Dotand eine Verbindung mit einem Oxidationspotential im Bereich von - 0,5 V gegen NHE bis - 2,5 V gegen NHE verwendet wird.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Dotand Bis(2,2'-terpyridin)ruthenium verwendet wird.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Dotand Tris(4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-bipyridin)chrom verwendet wird.
- 25 11. Dotiertes organisches Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit, hergestellt durch ein Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10.
- 30 12. Dotiertes organisches Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Halbleitermaterial mit Bis(2,2'-terpyridin)ruthenium dotiert ist.
- 35 13. Dotiertes organisches Halbleitermaterial mit erhöhter

Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Halbleitermaterial mit Tris(4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-bipyridin)chrom dotiert ist.

5

14. Dotiertes organisches Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix des Halbleitermaterials Fulleren enthält.

10

15. Dotiertes organisches Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix des Halbleitermaterials Phthalocyanin-Zink enthält.

15

16. Dotiertes organisches Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Halbleitermaterial bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von etwa  $10^{-1}$  S/cm aufweist, wobei die Matrix des Halbleitermaterials Fulleren enthält und das Halbleitermaterial mit Bis(2,2'-terpyridin)ruthenium dotiert ist.

20

25

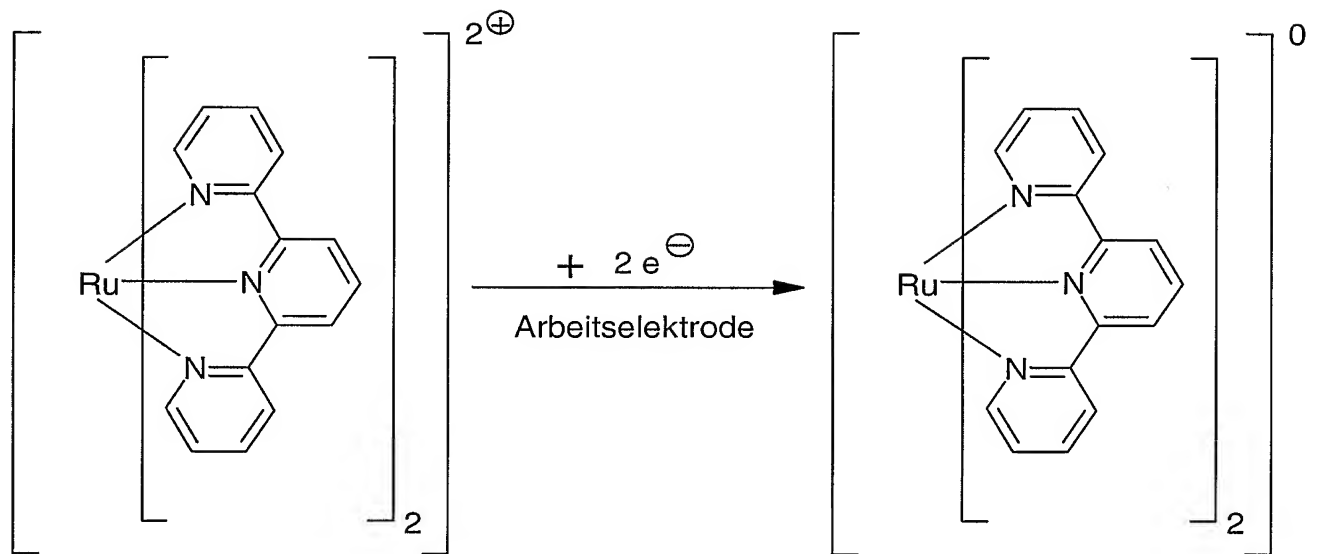
17. Dotiertes organisches Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Halbleitermaterial bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von etwa  $10^{-6}$  S/cm aufweist, wobei die Matrix des Halbleitermaterials Phthalocyanin-Zink enthält und das Halbleitermaterial mit Bis(2,2'-terpyridin)ruthenium dotiert ist.

30

35

18. Diode aus dotiertem organischen Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit, dadurch gekennzeichnet, dass die Diode dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 17 umfasst.
19. Diode nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Diode ein Metall-Isolator-N-dotierter Halbleiter (*min*) ist.
20. Diode nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Diode ein p-dotierter Halbleiter-Isolator-N-dotierter Halbleiter (*pin*) ist.
21. Diode nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Diode ein Rectifizierungsverhältnis von wenigstens  $10^5$  aufweist.
22. Diode nach einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Diode eine eingebaute Spannung von etwa 0,8 V aufweist.

Fig. 1



Kathodische Reduktion

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE2004/002247

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 H01L51/40 H01L51/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| Y          | WO 03/070822 A (NOVALED GMBH; WERNER, ANSGAR; PFEIFFER, MARTIN; FRITZ, TORSTEN; LEO, K) 28 August 2003 (2003-08-28)<br>the whole document   | 1-22                  |
| Y          | PFEIFFER M ET AL: "DOPED ORGANIC SEMICONDUCTORS: PHYSICS AND APPLICATION IN LIGHT EMITTING DIODES"<br>ORGANIC ELECTRONICS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,<br>vol. 4, no. 2/3, September 2003 (2003-09),<br>pages 89-103, XP001177135<br>ISSN: 1566-1199<br>the whole document | 1-22                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 2005

Date of mailing of the international search report

01/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wolfbauer, G



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE2004/002247

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| Y  | BLOOM C J ET AL: "Low work function reduced metal complexes as cathodes in organic electroluminescent devices"<br>JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B ACS USA, vol. 107, no. 13, 3 April 2003 (2003-04-03), pages 2933-2938, XP002317496<br>ISSN: 1089-5647<br>the whole document                                  | 1-22                  |
| P,X  | HARADA KENTARO ET AL: "Realization of organic pn-homojunction using a novel n-type doping technique"<br>PROCEEDINGS OF SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING; ORGANIC OPTOELECTRONICS AND PHOTONICS 2004, vol. 5464, September 2004 (2004-09), pages 1-9, XP002317497<br>the whole document | 1-22                  |
| A  | ZHOU C ET AL: "MODULATED CHEMICAL DOPING OF INDIVIDUAL CARBON NANOTUBES"<br>SCIENCE, AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE,, US, vol. 290, no. 5496, 24 November 2000 (2000-11-24), pages 1552-1555, XP001190870<br>ISSN: 0036-8075<br>the whole document  | 14,16                 |
| A  | ELWELL D: "Electrocrystallization of semiconducting materials from molten salt and organic solutions"<br>JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH NETHERLANDS, vol. 52, April 1981 (1981-04), pages 741-752, XP002317498<br>ISSN: 0022-0248<br>the whole document   | 1-6                   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/002247

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 03070822                               | A | 28-08-2003          | DE 10207859 A1             | 04-09-2003          |
|   |   |                     | AU 2003229476 A1           | 09-09-2003          |
|   |   |                     | CA 2463377 A1              | 28-08-2003          |
|   |   |                     | WO 03070822 A2             | 28-08-2003          |
|   |   |                     | DE 10307125 A1             | 08-01-2004          |
|   |   |                     | EP 1476881 A2              | 17-11-2004          |
| <hr/>                                     |   |                     |                            |                     |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE2004/002247

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 H01L51/40 H01L51/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| Y          | WO 03/070822 A (NOVALED GMBH; WERNER, ANSGAR; PFEIFFER, MARTIN; FRITZ, TORSTEN; LEO, K) 28. August 2003 (2003-08-28)<br>das ganze Dokument  | 1-22               |
| Y          | PFEIFFER M ET AL: "DOPED ORGANIC SEMICONDUCTORS: PHYSICS AND APPLICATION IN LIGHT EMITTING DIODES"<br>ORGANIC ELECTRONICS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,<br>Bd. 4, Nr. 2/3, September 2003 (2003-09),<br>Seiten 89-103, XP001177135<br>ISSN: 1566-1199<br>das ganze Dokument | 1-22               |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Februar 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/03/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wolfbauer, G

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |   |                    |
|--|---|--------------------|
| Kategorie*   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
| Y  | BLOOM C J ET AL: "Low work function reduced metal complexes as cathodes in organic electroluminescent devices"<br>JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B ACS USA,<br>Bd. 107, Nr. 13,<br>3. April 2003 (2003-04-03), Seiten<br>2933-2938, XP002317496<br>ISSN: 1089-5647<br>das ganze Dokument                                       | 1-22               |
| P,X  | -----<br>HARADA KENTARO ET AL: "Realization of organic pn-homojunction using a novel n-type doping technique"<br>PROCEEDINGS OF SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING; ORGANIC OPTOELECTRONICS AND PHOTONICS 2004,<br>Bd. 5464, September 2004 (2004-09), Seiten<br>1-9, XP002317497<br>das ganze Dokument | 1-22               |
| A  | -----<br>ZHOU C ET AL: "MODULATED CHEMICAL DOPING OF INDIVIDUAL CARBON NANOTUBES"<br>SCIENCE, AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE,, US,<br>Bd. 290, Nr. 5496,<br>24. November 2000 (2000-11-24), Seiten<br>1552-1555, XP001190870<br>ISSN: 0036-8075<br>das ganze Dokument                                    | 14,16              |
| A  | -----<br>ELWELL D: "Electrocrystallization of semiconducting materials from molten salt and organic solutions"<br>JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH NETHERLANDS,<br>Bd. 52, April 1981 (1981-04), Seiten<br>741-752, XP002317498<br>ISSN: 0022-0248<br>das ganze Dokument   | 1-6                |
|  | -----   |                    |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002247

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 03070822 A                                      | 28-08-2003                    | DE 10207859 A1                    | 04-09-2003                    |
|  |                               | AU 2003229476 A1                  | 09-09-2003                    |
|  |                               | CA 2463377 A1                     | 28-08-2003                    |
|  |                               | WO 03070822 A2                    | 28-08-2003                    |
|  |                               | DE 10307125 A1                    | 08-01-2004                    |
|  |                               | EP 1476881 A2                     | 17-11-2004                    |
| -----  |                               |                                   |                               |